



(11)Publication number:

61-218639

(43)Date of publication of application: 29.09.1986

(51)Int.CL

C08J 7/04 CO9D 3/733 CO9D 5/24

(21)Application number: 60-059362

(71)Applicant:

NISSAN MOTOR CO LTD

KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing:

26.03.1985

(72)Inventor:

ONO MASAFUMI HIGUCHI KAZUO

GOTO TAKASHI FUJII YASUHIRO NEZU TSUGUO IWASE OSAMU

(54) PRIMER COMPOSITION FOR PLASTIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a primer composition containing a maleic acidmodified propylene-ethylene copolymer, a specific carbamic acid ester and an electrically conductive substance, applicable by electrostatic coating, and giving a coating film having excellent adhesivity to plastic material and shock-absorbing property.

CONSTITUTION: The objective primer for plastic contains (A) 100pts.wt. of a modified propylene-ethylene copolymer obtained by grafting maleic acid or its anhydride to the copolymer, (B) 5W30pts.wt. of a carbamic acid ester of formula (n is integer of ≤340) and (C) ≤100pts.wt. of an electrically conductive substance (e.g. electrically conductive carbon; metals such as silver, nickel, aluminum, etc.; semiconductor substance such as zinc oxide, tin oxide, tungsten oxide, nickel-coated mica, etc.).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



⑩ 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭61-218639

@Int Cl.4

識別記号

庁内整理番号

49公開 昭和61年(1986)9月29日

C 08 J 7/04 C 09 D

3/733 5/24

7446-4F 6516-4J

6516-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

図発明の名称

プラスチツク用プライマー組成物

②特 顧 昭60-59362

御出 昭60(1985)3月26日

野 史 砂発 明 者 雅 大 砂発 明 者 緬 夫 和 の発 明 者 後 藤 貴 勿発 眀 者 井 弘 藤 男 @発 眀 者 根 津 勿発 眀 者 岩 治

横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内 横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内 横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内 平塚市東八幡 4 丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

関西ペイント株式会社内 平塚市東八幡 4 丁目17番 1 号 平塚市東八幡 4 丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

包出 願 人 日産自動車株式会社 関西ペイント株式会社 包出 頭 人

横浜市神奈川区宝町2番地 尼崎市神崎町33番1号

BHC. 理 弁理士 杉村 暁秀 外1名

1.発明の名称 プラスチック用 プライマー組成

2.特許請求の範囲

1個マレイン酸またはその無水物をグラフトし た変性プロピレン-エチレン共重合体と、こ の共重合体100度量部に対して、(B)次の一 般式

(式中のnは840以下の数を示す)で表わ されるカルペミン酸エステル5~80重量部 および導電性物質100重量部以下を含有し たことを特徴とするプラスチック用プライマ 一組成物。

8.発明の詳細な説明

(成業上の利用分野)

この発明はプラスチッタ用プライマー組成物、 特に車体用上強り強料を静電強硬する原用いるの に適するプラスチック用プライマー組成物に関す るものである。

(従来の技術)

従来のプラスチック用プライマー組成物として は、例えば全てのプラスチック素材に汎用的に用 いられているポリウレタン樹脂系プライマー組成 物およびポリアミド樹脂、ポリプチレンテレフタ レート樹脂、ポリカーポネート樹脂等のプラスチ ック素材に用いられている脂肪酸変性ポリエステ ル樹脂、オイルフリーポリエステル樹脂、エポキ シ変性 ポリエステル 樹脂 、メラミン樹脂などを主 組成とする車体用中塗り塗料(例えば特開昭57 - 9 8 5 7 5 号) が用いられていた。このような 状況下でプラスチック部品、特に自動車用プラス チック部品の塗装は、次のような方法がとられて いる。例えば前記ポリウレタン樹脂系塗料から成 るプライマーが造布され乾燥後、中菌り造裝が終 つた車体に投入され、上塗り塗料が車体組付一体 **逸装あるいは車体と同時塗装され、180~150** ℃で15~40分焼付が行われている。または、

上塗り塗料組成:

- イ) アミノアルキド樹脂系 1 コート 1 ベーク型ソ ・リッドカラー
- ロ) アミノアクリル樹脂系 & コート 1 ベーク型ソ リッドカラー
- ハ) アミノアクリル 樹脂 系 1 コート 1 ペーク 型メタリンクカラー
- ニ) アミノアクリル樹脂来 3 コート1 ペーク型メ

1 0⁷ g-cm以下にすることにより、上配問題点を 解決したものである。

変性共産合体(A)中のマレイン酸またはその無水物の使用量が 0.1 PBB 未満では プライマー組成物のプラステック業材および上塗り塗料 との付着性が不十分であり、存機溶剤に対する溶解性も低下する。他方 5 0 PBB を超えると塗膜の耐水性が悪くなる。またプロピレン・エチレン共産合体中の

タリフクカラー

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、このような従来のプライマー組 成物にあつては、プライマー組成物を強布した後、 その上に硬質強度を形成する車体用上強り強料が 静電強装される場合、

- (f) 低温時に衝撃を受けた感、塗装しない樹脂素 材に比較して塗装した樹脂の耐衝零性が着しく 低下する。
- (中) 静電強要性を向上させる導電性物質をプライマー組成物に混入すると、上記特性が一層助及される

という問題点があつた。

(問題点を解決するための手段)

この発明は、プライマー組成物の結合剤成分として変性がリオレフィン樹脂および特定のカルバミン酸エステルを使用し、変性がリオレフィン樹脂でプラスチック素材との付着性および衝撃吸収能を付与させ、カルバミン酸エステルで導電性物質を分散し、好ましくは塗膜の体積固有抵抗値を

プロピレンの含有量が 5 0 モル 5 未満では 強膜の 耐溶剤性が 5 5 、 7 5 モル 5 を超えると 有機溶剤 への溶解性が低下し強膜の素材および上強り塗料 への付着性が低下する。

尚プロピレン・エチレン共重合体へのマレイン 酸虫たはその無水物のグラフト化方法は、従来からよく知られている方法、例えば特開昭 5 5 -4 8 2 6 0 号公報に記載されている方法を用いて 行なわれる。

次にこの発明において第2の必須成分として用いられる特定のカルベミン酸エステルは、次の一般式

$$0 - C \xrightarrow{0 - G_4 H_9} C_4 H_9 - 0 \xrightarrow{0} C - 0$$

(式中のnは340以下の数を示す)で表わされるカルベミン酸エステルで、変性共産合体(A)との相溶性に優れ、プライマー組成物の物性を何ら損なうことなく本来額料や後配の導電性物質(C)の分散が極めて困難である変性共産合体(A)の顔料分数

性を補完する機能を有し、的配変性共重合体体(A)に対し5~80 PHR、好史しくは10~30 PHRの範囲で使用される。すなと数料や導電性物質ののは、予め的配力ルベミン配合することができるにから変性共重合体(A)と語を関することができるに対しているのでは、できるとがのできる。では対しているのでは、ないのではないののでは、ないのではないのでは、ないのではないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないののでは、ないののでは、ないいのでは、ないでは、ないのでは

次にこの発明のプライマー組成物に第8の成分として用いられる導電性物質(0)は、上塗り塗料の 静電塗装性を向上させるために必須成分として用いられるもので、前配変性共重合体(A)に対して 100PER以下、好ましくは20~50PERの範囲で使用される。導電性物質(0)の配合量が100 PERを超えるとプライマー塗膜の物性、特に粘性

どのアルコール系;アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤を挙げることができ、これらは単独もしくは 2 種以上混合して使用することができる。

アライマー組成物の調製は、前記した成分を混合し、通常強料の製造に用いられている ボールミル、ロール、アトライター、ディソルバーなど 用いて混合分散することによつて行なわれる。 しかし導電性物質の分散は比較的因離であるため、このものを予めカルバミン酸エステル(B) に分散しておき、アライマー組成物の調製時に配合するのが有利である。

該プライマー組成物のプラスチック素材への塗 要は、スプレー塗装、浸渍塗装、ロールコーター 法等通常公知の方法で行なわれる。プライマー組 成物の乾燥は自然乾燥、加熱乾燥のいずれを用い でもよい。かくして形成する塗膜の厚さは通常 8 ~50 AM の範囲である。

(作用)

この発明の組成物は、前述の如く変性共重合体

導電性物質(0)の代表例としては、ファーネスプラック、チャンネルプラックなどの導電性カーボン; 級、ニッケル、アルミニウムなどの金属! 酸化亜鉛、酸化銀ングステン、ニッケルコート雲母などの半導体物質を挙げることができ、これらの導電性物質は単独もしくは 2 種類以上を組合せて使用される。

この発明の組成物には、前記した成分(4)~(5)の他に有機溶剤が使用される。有機溶剤は、結合剤成分である変性共重合体(4)およびカルバミン健エステル(4)を溶解することができるもので、従来からよく知られているものが使用される。 放有機 かんとしては、例えばペンゼン、トルエン、キャリンなどの労奋族系;ヘキサン、ヘブタンへな助防族系;メタノール、エタノール、ブタノール

(A)とカルメミン酸エステル(B)と導電性物質(D)を含 有しており、既に述べた如く、カルパミン酸エス テルが変性共重合体(A)との相溶性に優れ、プライ マー組成物の物性を何ら損なうことなく類料や導 電性物質(C)の分散が極めて困難である変性共重合 体仏の導電性物質等の分散性を補完することによ り、均質化が進み、また変性共産合体仏がマレイ ン酸の極性成分が付与されているため、プライマ ー組成物とプラスチック業材との付着性およびそ の上に塗布される上塗り塗料との付着性が大幅に 向上し、さらに使用される有機溶剤に対する溶解 性が改善されている。更に変性共重合体心が粘性 を有するため、これを用いたプライマー組成物か ら形成される強膜は極めて優れた衝撃吸収能を有 し、従来のプライマー組成物から形成される強膜 にはみられない優れた耐衡単性を有し、導電性物 質を含有するため上塗り塗料の静電塗袋が可能で ある。

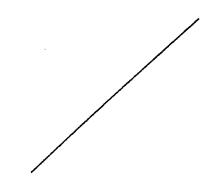
(実施例)

以下この発明を実施例、比較例および試験例に

より説明する。

実施例1~5 および比較例1~6

第1表に示す無水マレイン酸変性プロピレン・エチレン共直合体(比較例 5 においては変性アクリル樹脂)をトルエンとキシレンの等量混合溶剤に溶解した溶液に、予めブチルカルパミン酸エステルを用いて分散した導電性物質を加える)、ペイントコンディショナーで十分に混合分散することによつてプライマー組成物を調製した。



第 1 费

	_			実施例および比較例		夹	施	691			比	較	Ħ	
組成					1	2	8	4	5	1	2	8	4	5
無水マレイン酸変性	大重合 大重合体		- ン/エチレ - イン 改 量:	ン ー 80/40(モル比) 10PHR	100			100		100	100	100	90	※8 変 性 ア
	ン 一 出 エ 形		・ン/エチレ ・イン酸量:	ンー60/40 20PHR		100			100		!			クリル
	チェング		· ン/エチレ · イン酸量:	>-70/80 50PHR		-	100			-				樹 脂 100
.75	トルカハ	パミン語	※ ピエステル(1 固形分重量)	80	20	15	25	10	20	85	8		20
游電	性カー	・ポンプラ	ウク 遊2	(重量)	20	80	80	80	20		20	80	80	20
د وال			酸化チョン	(ルチル型)			-			8				
₹ ₽	7 B 13	類科	カーポン	ブラック				7		0.1				
プライマー組成物の体験固有抵抗値(2 - cm)				10	104	104	10*	104	1018	104	104	104	104	

^{※1 (}B)成分の一般式におけるnの値が55である分子量約1000の化合物

^{※8} 西波国デグサ社製、商品名「プリンテックス L-6」 平均粒径0.0 4 A

撮る 大日本インキ(株)製、商品名「アクリデイツク AL-801」

試験例

実施例1~5 および比較例1~6 のプライマー 組成物を前配溶剤で塗装粘度に関製し、下配のブ **ラスチツク素材に夫々宝温で 5 μ厚にスプレー造** 装し、常温硬化せしめた。次いでプライマー強度 上にヤシ油変性アルキド/メラミン樹脂系塗料 (関西ペイント社製、商品名アミラツク)をも0 μ厚に静電塗装し、加熱硬化し、試験用塗装板を 作成した。これ等の強蔑板につき次の実験を行な い得た結果を第3表~第4表に示す。塗膜性能試 殷趙果において、◎は優良、○は良好、△は実用 上差しつかえない、×は不良を表わす。

- (a) 耐低温衡学性
- (b) 盐膜性能

(1) 壶膜外颌

- 问密着性
- (7)耐熱性
- (4) 耐湿性
- 例耐ガソリン性
- (0) 静電強裝性

・プラスチック素材:

(A) ポリアセド (PA) 樹脂

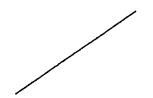
8 ナイロンあるいは 8 - 8 ナイロンをペース にガラス機縫、メルク等の無機質を単独あるい は複合してる~40多充てんしたもの(第8表)

(B) ポリプチレンテレフォレート (PBT) 樹脂

耐衝撃性向上の手段として、ポリプタジェン、 エチレンプロピレンゴム (EPR) 等のエラストマ - を 5 ~ 2 0 多 プレンドした 変性 PBT 樹脂 (第 8 表)。

(C) ポリカーポネート (PO) 樹脂

PO 樹脂をベースに耐熱性、耐薬品性を改良す るために、PBT 樹脂等を 5 ~ 4 0 ダブレンドし たもの(第4表)。



		**	:~:		\subseteq	\equiv		\leq			I
	配	۰	381	0	. 4	4	٥	4	8.9	0	
	25	•	5.MF	×	0	0	0	0	88	×	
	#	-	◆ ₩F	4	0	0	0	0	80	4	
		-	4¢√F	0	0	0	٥	0	80	0	
		1	₹¥\$	0	0	0	0	0	88	4	
28 4		50	12 2 16	0	0	0	0	0	0.00	0	
**	35	•	51~ SI	0	0	0	0	0	88	0	
粮	栽	•	? ~ 91	0	0	Q	0	0	80	0	
	ĕK	*	41 71	0	0	0	0	0	80	0	
		1	E1~ 51	0	0	0	0	0	80	0	
	米館研及び		译性 (Joul)	멅	#1	#	和	と田	断段	外無	×
	A.M.E.		耐低强需要性 (Jo)	*	釈	校 注	郡	耐ガソリン性		H	
		劉	類	4		5 †	H #		1		

	1	75	3	~5	<u> </u>						
	3 5	-		3	0	0	0	0	0	8	0
	2	•		73 F3	×	0	0	0	0	80	×
	#	-		# #	4	0	0	0	0	8	٥
		-		7.43 F	0	0	0	٥	0	80	0
ı		1	!	4	0	0	0	0	0	88	٥
**		9	3,	~\$	0	0	Ó	0	0	80	0
#2	塞	•	3 ,	~;	0	0	0	0	Ō	8.8	0
1	#	8	8,4	46	0	0	0	0	0	80	0
	€K	1	9.6	47.	0	0	0	0	0	8.0	0
		1	4.4	48	0	0	0	0	0	80	0
	ARCS		##	(Jon1)	EX	##	#1	#1	/ #	粉袋	文章
ļ	SCHOOL STATE OF STATE		對低磁缆零性	Š	*	根部	超	想	耐ガンリン性	本的华田本	
		4	夢		色質性型					#	-

条材のみについて対象

		, W	\$~\$									
		10	₹ ₩	0	0	0	0	0	8.0	0		
	35	•	±78•	×	0	0	0	0	80	×		
	*	8	1/4*	٥	0	0	0	0	80	4		
	퐈	*	4MF	0	Ō	0	4	0	80	0		
		-	级下	0	0	0	0	0	88	4		
*		19	8 4	0	0	0	0	0	9.0	0		
**	眶	•	45 2 49	0	0	0	0	0	83	0		
•	R	8	\$~ \$	0	0	0	0	0	80.	0		
	*	8	45 47	0	0	0	•	0	ê	0		
		1	48 48	0	0	0	0	0	80	0		
	STATE OF THE PARTY	5	零性 (Joul)	95	#1	#1	##	本	粉串	外題		
	*		多/	耐低温香零性 (Joi	₩	柳即	報	遊畫	耐ガソリン性	文 記 水 製 類	NA ST.	
	\angle	紐		治 強 性 健								

まる 体材のみについて奴役

(中) 密着性

試験片の強膜面にマルチクロスカッターを用いま地に軽く適する等間隔1年の平行線をたがいに直交させて引き1年平方の正方形を100個つくる。この状態で幅に余裕のあるセロハン粘着テープを密着させ上方に一気に引きはがし、強面のはがれの生じない正方形の数を調べ会数(100個)に対する割合として評価する。

()耐熱性

試験片を90℃の恒温槽に500時間設置 し、34時間宝温に放電した後、塗膜外観および変色、つや引け等熱による塗装装面の変化を調べる。

(4)耐湿性

温度、湿度とも調整可能な密閉箱を使用し、 試験片を温度 5 0 ± 1 ℃、相対湿度 9 8 多以 上に調整した密閉箱に水平におき、 2 4 時間 ごとにふくれの発生およびその変化の状態を 調べ 2 4 0 時間まで行う。

評価方法:

(4) 耐低温衡學性

ハイレートインパクト試験 (High Rate Impact test)

米国レオメトリック社製 RIT 試験機を用い、 撃心が試料を打ち抜いた時の衝撃エネルギーを 選定する(撃心の移動速度は打ち抜きの前後で 変化なく常に一定速度に保たれる)。当該試験 (-40℃で衝撃速度11.1 ×/500の条件)に おいては降伏エネルギーが10 Joul 以上である ことを条件とする。

(b) 盘膜性能

(4) 強膜外観

屋内における昼光色優光灯500ルックス以上である条件下で、被検査面より約50 m 離れた位置より正常な視力で外観検査を行う。ただしふくれ、ビンホールなどの強姦欠陥は至近距離またはななめの方向より行なつてよい。

紛計ガソリン性

飲験片の表面にガソリンを約 0.8 ~ 0.5 ≈ 6 次 で 5 次 で 5 次 で 5 で 5 次 で 5 次 で 5 次 で 5 次 で 5 次 で 5 次 で 5 次 で 6 次 で 6 次 で 7 次 で 7 次 で 8 次

(0) 静電塗裝性

(f) 塗着効率固定(TE)

試験片の表面にサランラツブを巻き、静電 強装前後(焼付後測定)の重重差より付着途 料重量を求め、吐出強料重量(固形分より算 出)から効率を適定する。

(1) 放鼓品質確認(外視測定)

外観仕上りを標準板(エアースプレー)と 目視により比較し、旗厚をカット断面より 回 定する。

(発明の効率)

以上説明してきたように、この発明のプライマー組成物は、前記変性共重合体(A)と特定のカルパミン酸エステル(B)に加えて導電性物質を含む構成

としたため、

- (1) 上塗り静電塗装が可能になり、
- (中) 耐低温微彩性が低下せず、
- (イ) 中強り強複に代替することが可能となり、強 袋工数、コストの低波ができ、
- (4) ポリプロピレン樹脂系素材およびポリウレタン樹脂系素材用プライマーとしても実用化できる

という効果が得られる。